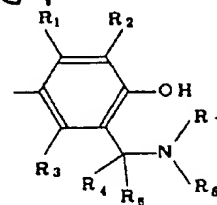


(54) TERMINAL-MODIFIED POLYPHENYLENE ETHER RESIN

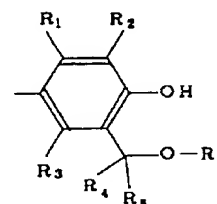
(11) 5-148357 (A) (43) 15.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-335945 (22) 27.11.1991
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) AKIRA MITSUI(2)
 (51) Int. Cl.⁵ C08G65/48

PURPOSE: To produce the subject resin which does not emit a malodor during pelletization or injection molding and is improved in hue and mechanical properties by heating a polyphenylene ether polymer in the presence of a specified compound.

CONSTITUTION: A polyphenylene ether polymer containing at least 0.01 terminal group of formula I (wherein R_1 to R_5 are each H, (substituted) alkyl, halogen or (substituted) aryl; R_7 and R_8 are each H, (substituted) alkyl or (substituted) aryl and should not be H simultaneously) on the average per 100 phenylene ether units constituting the resin is heated at 100-250°C in the presence of a compound of formula II (wherein R_6 is (substituted) alkyl, (substituted) alkenyl or (substituted) aryl) to obtain objective polyphenylene ether resin having a number-average molecular weight of 1000-100000 and containing 0.01 terminal group of formula III on the average per 100 phenylene ether units constituting the resin.



II

**(54) ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT NYLON 6 AND ITS PRODUCTION**

(11) 5-148358 (A) (43) 15.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-339837 (22) 27.11.1991
 (71) UNITIKA LTD (72) MITSUNOBU SATO(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C08G69/20

PURPOSE: To obtain an ultrahigh molecular weight nylon 6 of a narrow molecular weight distribution by polymerizing anhydrous ϵ -caprolactam in the presence of a specified alkyl lithium compound and a mono- or bis-acyl compound.

CONSTITUTION: Anhydrous ϵ -caprolactam is polymerized in the presence of 0.1-2mol of 2-4C alkyl lithium compound and 0.05-0.8mol of a mono- or bis-acyllactam at 100-200°C to obtain the objective ultrahigh molecular weight nylon 6 of a relative viscosity (in 98% sulfuric acid in a concentration of 1g/dl at 30°C) of 5-30 and a molecular weight distribution (in terms of a ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight) of below 3.0.

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(11) 5-148359 (A) (43) 15.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-312131 (22) 27.11.1991
 (71) TOSHIBA CORP (72) SHUICHI SUZUKI
 (51) Int. Cl.⁵ C08G73/00, C08F222/40, C08K5/54, C08K5/56, C08L79/08

PURPOSE: To provide a curable resin composition which can give a cured product excellent in properties such as heat resistance, mechanical properties and electrical properties by a simple and rapid curing work.

CONSTITUTION: The objective composition comprises a compound containing at least one maleimide group, a compound containing at least one amino group, a silicon compound containing a silanolic hydroxyl group or a group forming a silanolic hydroxyl group, and an organometallic compound.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148357

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 65/48

識別記号
N Q U

庁内整理番号
9167-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-335945

(22)出願日 平成3年(1991)11月27日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 三井 昭

千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成
工業株式会 社内

(72)発明者 高山 茂樹

千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成
工業株式会 社内

(72)発明者 井部 定雄

千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成
工業株式会 社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外1名)

(54)【発明の名称】 末端が変性されたポリフェニレンエーテル樹脂

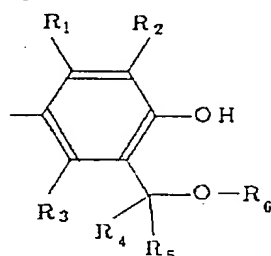
(57)【要約】

とするポリフェニレンエーテル樹脂とその製法。

【目的】 新規な構造を持つPPE樹脂とすることにより、PPEの溶融操作を伴う造粒や、射出成形時に悪臭を発生させない。

【構成】 一般式(a)

【化1】



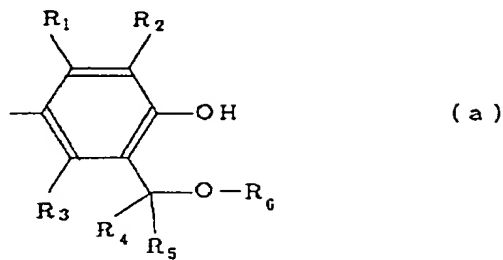
(a)

(式中、R₁ ~ R₆ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基である。R₆ はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基である。) で表される末端基を樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100単位あたりに対して平均0.01個以上含有することを特徴

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(a)

【化1】

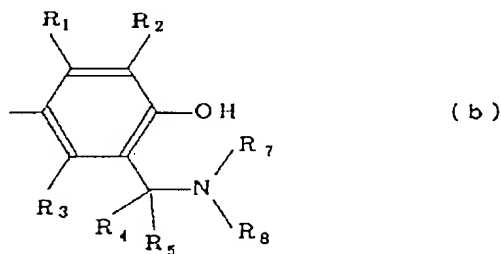


(式中、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基である。 R_6 はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基である。) で表される末端基を樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100単位あたりに対して平均0.01個以上含有することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂。

【請求項2】 一般式(a)において R_1 , R_3 がメチル基、または水素であり、 R_4 , R_5 が水素であり、 R_2 がメチル基であり R_6 が炭素数にして1~20個を有するアルキル基もしくは置換アルキル基であることを特徴とする、請求項1記載のポリフェニレンエーテル樹脂。

【請求項3】 一般式(b)

【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式(a)で定義したものと同じである。 R_7 , R_8 は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表すが、同時に水素であることはない。) で表される末端基を樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100単位あたりに対して平均0.01個以上含有するポリフェニレンエーテル重合体を一般式(c)

【化3】



(式中 R_6 は一般式(a)で定義したものと同一である。) で表される化合物の存在下、100~250℃の範囲で加熱処理することを特徴とする、請求項1記載のポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法。

【請求項4】 ポリフェニレンエーテル樹脂に対する良溶媒、もしくは貧溶媒、もしくは良溶媒と貧溶媒の混合

溶媒中で、加熱処理することを特徴とする、請求項3記載のポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

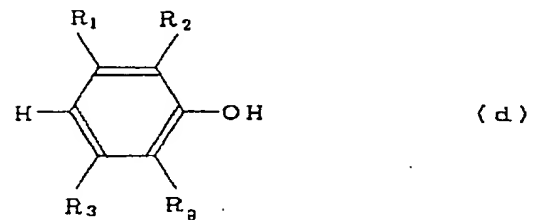
【産業上の利用分野】 本発明は、新規なポリフェニレンエーテル樹脂、およびその製法に関する。更に詳しくは、ポリフェニレンエーテル樹脂を構成するポリフェニレンエーテル鎖が一般式(a)で表される重合末端基を特定量有し、溶融加工時、特に高温下での低臭気性に優れた新規なポリフェニレンエーテル樹脂、およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ポリフェニレンエーテル樹脂は、一般式(d)

【0003】

【化4】

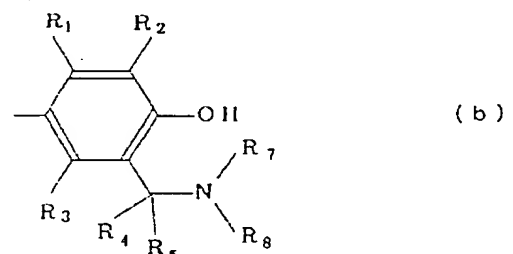


【0004】 (式中 R_1 , R_2 , R_3 , R_9 は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基である。) で表されるフェノール類を、金属の塩と各種アミンとの組み合わせからなる触媒を用いて、酸化重合する方法(特公昭42-3195号公報、特公昭45-23555号、特開昭64-33131号公報等)が良く知られている。

【0005】 更に、特開昭52-897号公報では2級アミンをポリフェニレンエーテル樹脂の重合末端であるフェノール性水酸基のオルソ位のベンジル位に結合させた構造をポリフェニレンエーテル樹脂が含有する事により、機械的特性等が改善され、かつ色調も優れると言うことが示されている。しかし、これらのアミンを用いて得られたポリフェニレンエーテル樹脂には、溶融操作を伴う造粒や射出成形時に悪臭を発生し、作業環境を著しく悪化させるという問題があった。悪臭の原因は、ポリフェニレンエーテルの重合末端に一般式(b)

【0006】

【化5】



【0007】（式中、 $R_1 \sim R_5$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基である。 R_7 、 R_8 は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表すが、同時に水素であることはない。）で表されるように、重合に使用されたアミンが化学結合した構造が一部存在し、これが溶融操作の際に熱分解し揮散されるためであると推定される。

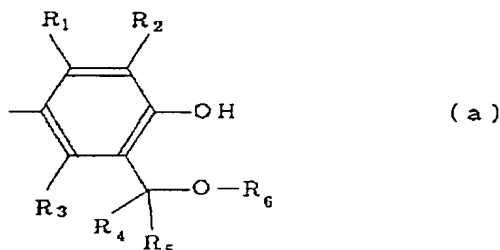
【0008】

【発明が解決しようとする課題】このようなポリフェニレンエーテル樹脂における悪臭の改善のために、特定のアミンを用いる方法（特開昭62-131022号公報）や、特定のアルミナ・シリカ系無機配合剤や、マグネシア・シリカ系無機配合剤を特定の割合で配合する方法（特開平2-265960号公報）が提案されているが、いまだ不十分であり、優れた機械的特性や色調を保持し、かつ溶融操作時に悪臭を発生しないポリフェニレンエーテル樹脂が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、一般式（a）

【化6】

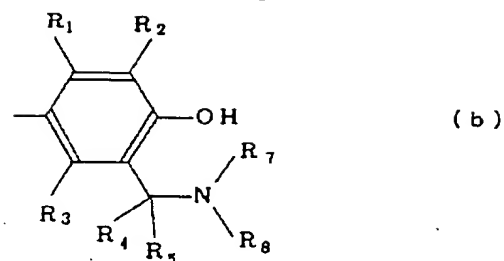


【0010】（式中、 $R_1 \sim R_5$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基である。 R_6 はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基である。）で表される末端基を樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100単位あたりに対して平均0.01個以上含有するポリフェニレンエーテル樹脂とすることにより、低臭性に優れたポリフェニレンエーテル樹脂を提供できることを見出し、本発明に到った。

【0011】また、本発明のもう一つの目的は、前出の一般式（a）の構造末端を持つポリフェニレンエーテル樹脂の容易に実行し得る製造方法を提供することにある。即ち、本発明は、一般式（b）

【0012】

【化7】



【0013】（式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式（a）で定義したものと同じである。 R_7 、 R_8 は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表すが、同時に水素であることはない。）で表される末端基を樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100単位あたりに対して平均0.01個以上含有するポリフェニレンエーテル重合体を一般式（c）

【0014】

【化8】



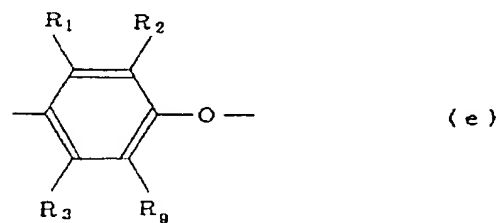
（式中 R_6 は一般式（a）で定義したものと同じである。）で表される化合物の存在下、100～250℃の範囲で加熱処理することの特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法である。

【0015】この方法によれば、一般式（b）で表される重合末端を一般式（c）で表される化合物との反応により、一般式（a）で表される重合末端へ、容易にしかも定量的に変性する事ができる。

【0016】以下に本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリフェニレンエーテル樹脂とはその末端基を除き、繰り返し単位としてフェニレンエーテルユニットを含有するものとして定義され、特に限定はない。その代表的なものは一般式（e）

【0017】

【化9】



【0018】（式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_9 は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基である。）で表されるフェニレンエーテルユニットからなっている。

【0019】代表的なポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2,6-ジエチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン）エ

ーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0020】ポリフェニレンエーテル共重合体としては、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2, 3, 6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体等が挙げられる。

【0021】また、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させてもよい部分構造として提案されているものの例としては、特開平1-297428号公報及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。

【0022】本発明のポリフェニレンエーテル樹脂においては、一般式(a)で表される重合末端構造が樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100繰返し単位あたりに対し平均0.01個以上含有する必要がある。一般式(a)で表される重合末端構造が樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100繰返し単位あたりに対し平均0.01個未満の場合には、溶融操作を伴う造粒や射出成形によって得られるポリフェニレンエーテル樹脂の色調が極めて悪くなる。

【0023】本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂の分子量としては、数平均分子量で1,000~100,000であることが好ましい。より好ましい範囲は、約6,000~60,000のものである。本発明中の数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレンの検量線を用いて求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。このような分子量の場合、一般式(a)で表される重合末端構造は樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100繰返し単位あたりに対し平均0.1個以上含有することが好ましい。

【0024】本発明の製造方法における一般式(b)で

表される重合末端構造を有するポリフェニレンエーテル樹脂は、重合末端水酸基のオルソ位に少なくとも一つのベンジル位水素を有するフェノール化合物を、金属の塩と各種アミンとの組み合わせからなる触媒を用いて、酸化重合する方法(例えば特公昭42-3195号公報、特公昭45-23555号、特開昭64-33131号公報等)で得られる。

【0025】この場合、得られるポリフェニレンエーテル重合体は、一般式(b)で表される重合末端構造を有するポリフェニレンエーテル樹脂と、ベンジル位に一級または二級アミンの結合していない末端構造を有するポリフェニレンエーテル樹脂との混合物として得られるが、本発明においてはこれらを分離することなく用いることができる。

【0026】これら混合物において、フェニレンエーテルユニットの100繰返し単位あたりに対し一般式

(b)で表される重合末端構造を、これらの平均にして0.01個以上有するポリフェニレンエーテル樹脂を原料として用いることができる。

【0027】この原料ポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(c)で表される化合物とを、100~250℃の範囲で加熱処理することによりポリフェニレンエーテル樹脂の一般式(b)で表される重合末端構造を一般式(a)で表される重合末端構造へと定量的に変性することができる。

【0028】一般式(c)で表される構造を持つ化合物の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、クロチルアルコール、アリルアルコール等の脂肪族アルコール、フェノール等の芳香族アルコールを挙げることができる。反応性、操作性、経済性の面から炭素数にして1~20個の脂肪族アルコールが望ましい。

【0029】更に、本発明においては、一般式(c)で表される化合物を含む、ポリフェニレンエーテル樹脂に対する良溶媒、もしくは貧溶媒、もしくは良溶媒と貧溶媒の混合溶媒中で、一般式(b)で表される末端基を樹脂を構成するフェニレンユニットの100単位あたりに対して平均0.01個以上含有するポリフェニレンエーテル重合体を、100~250℃の範囲で加熱処理することによってもポリフェニレンエーテル樹脂の一般式(b)で表される重合末端構造を一般式(a)で表される重合末端構造へと定量的に変性することができる。

【0030】溶媒を使用する製造方法では、ポリフェニレンエーテル樹脂に対する良溶媒、もしくは貧溶媒、もしくは良溶媒と貧溶媒の混合溶媒のいずれも用いる事ができる。ポリフェニレンエーテル樹脂に対する良溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ニトロベン

ゼンの様なニトロ化合物が使用できる。

【0031】また、ポリフェニレンエーテル樹脂に対する貧溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルの様なエーテル類等、さらには水等を使用することができる。更に、これら良溶媒と貧溶媒の混合溶媒、例えば芳香族炭化水素とアルコールの混合溶媒等が好ましく用いられる。

【0032】この例のようなアルコール類を溶媒に用いている場合には、このアルコール類がそのまま一般式

(c) で表される構造を持つ化合物であるので、目的とする一般式(a) で表される重合末端構造を所定量有するポリフェニレンエーテル樹脂を得るために、対応する一般式(c) で表される構造を持つアルコールを貧溶媒として用いればよい。このように基本的に溶媒は、一般式(b) で表される重合末端構造を所定量有するポリフェニレンエーテル樹脂と、一般式(c) で表される構造を持つ化合物との反応性、経済性、操作性、安全性の面から適切に選択されるべきである。

【0033】一般式(b) で表される重合末端構造を所定量有するポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(c) で表される構造を持つ化合物との反応に使用する量は、一般式(b) で表される重合末端構造の量に対し、一般式(c) で表される構造を持つ化合物を当量以上用いれば良いが、過剰量で用いても構わない。

【0034】溶媒を使用する方法では、一般式(b) で表される重合末端構造を所定量有するポリフェニレンエーテル樹脂の濃度は反応混合物に対し0.1~80wt%で行うことが好ましく、特に好ましくは5~30wt%の範囲である。また、反応混合物中には少量の重合に使用した触媒や触媒除去、副生成物除去の目的で使用した試薬等が含まれていても構わない。

【0035】加熱処理する温度は100~250℃の範囲で行うことが好ましい。加熱処理する温度が100℃より低いと実質的に反応は進行せず、また加熱処理する温度が250℃より高いと副反応が起きるため好ましくない。基本的に加熱処理する温度は、加熱処理する容器形状、反応混合物の混合状態、加熱処理できる時間的制約等から加熱処理する温度を適切に選択すべきである。

【0036】加熱処理は攪拌下で行うことが好ましく、攪拌機能または液循環装置の付いた容器を用いるのが好ましい。加熱処理を行う時間は加熱処理を行う温度にもより一概にはいえないが、末端が望みの量変性されるに十分な時間だけ加熱処理すれば良い。一般的には数分から一時間程度であり、あまり長くしても意味がない。加熱処理を行う雰囲気は、安全性の面からなるべく不活性ガス雰囲気で行うことが望ましいが、酸素、空気存在

下でも反応は定量的に起こる。不活性ガスは一般に窒素、アルゴン、ヘリウムが使用される。

【0037】このように加熱処理を行えば、一般式

(a) で表される重合末端構造を特定量有するポリフェニレンエーテル樹脂を得ることができる。加熱終了後、反応混合物から既知の方法を使用して末端の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を回収することができる。更に本発明の方法により一般式(c) で表される化合物で置換されることにより脱離したアミン類は溶媒中に回収する事ができる。また、一般式(a) で表される重合末端構造や一般式(b) で表される重合末端構造の量は、¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを用いて測定することができる。

【0038】

【実施例】次に、工業的に非常に重要なポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレン)エーテルについて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなら制限されるものではない。なお測定は以下の条件で行った。

【0039】① ポリフェニレンエーテルの粘度は、0.5%クロロホルム溶液を30℃の条件下でウペローデ粘度管を用いて測定し、 η_{sp}/c で表す。② ¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルは日本電子(株)製のGX-270でCDCI₃を溶媒として測定し、テトラメチルシランを基準として用いる。

【0040】③ ポリフェニレンエーテルの色調はカラー・インデックスで定義し以下のように測定する。310℃で圧縮成形したポリフェニレンエーテル0.5gをクロロホルムに溶解し、全量を10mlとし、25℃にて480nmでの吸光度を測定し、下記式で算出する。このカラー・インデックスの値は、ポリフェニレンエーテルの熱酸化の程度を評価する手段として使用され、値の低い方が加熱によるポリフェニレンエーテルの着色が少なく色調に優れる事を意味する。

【0041】

【数1】

$$\text{カラー・インデックス} = \frac{A_{480}}{a \cdot b}$$

ここで、 A_{480} : 480nmでの吸光度

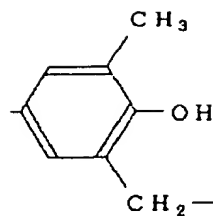
a : セル長 (cm)

b : 溶液濃度 (g/ml)

【0042】原料のポリフェニレンエーテルは特開昭64-33131号公報に記載されている方法に従って、ジブチルアミンの存在下で2,6-キシレノールを酸化カップリング重合して製造した。得られたポリフェニレンエーテルの粘度は0.52であった。

【0043】¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果、式(f)

【化10】

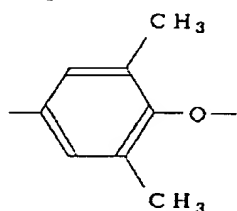


(f)

の末端基が主たる繰返し単位である式 (g)

【0044】

【化11】



(g)

【0045】の100個につき0.29個存在することが確認された。またこのポリフェニレンエーテルのカラー・インデックスは3.1であった。このポリフェニレンエーテルについて実施例1、3、4および比較例1、2、3を行った。

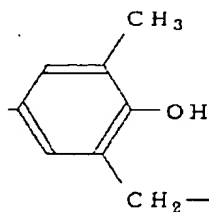
【0046】

【実施例1】溶媒がキシレン10部、メタノール90部からなる混合溶媒を用いて前述のポリフェニレンエーテルの15wt%スラリーを調整した。これを300mlオートクレープにて攪拌しながら140℃で40分間加熱処理を行った。加熱処理終了後室温まで冷却したのち反応混合物を濾別し、真空下1時間乾燥させた。

【0047】¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果、式(f)の末端基に帰属されるシグナルが実質上¹H-核磁気共鳴吸収スペクトル上から消失し、代わり

【0048】

【化12】



(h)

【0049】の末端基が主たる繰返し単位である式(g)の100個につき0.29個生成したことが4.53ppmのシグナル面積値から確認された。またこのポリフェニレンエーテルのカラー・インデックスは3.0であった。

【0050】実施例1はポリフェニレンエーテル中に取り込まれたアミンが実質上ポリフェニレンエーテルから除去され、末端基が式(h)で示した構造で変性されたことを示している。

【0051】

【実施例2】実施例1で製造した末端基が式(h)で示

した構造で変性されたポリフェニレンエーテル57重量部にスチレン系樹脂(旭化成工業(株)製、商品名スタイロン)43重量部を配合し、ミキサーで混合した後30mm二軸押出機で熔融混練押出を行い、ストランドをペレタイザーで切断しペレット状の樹脂組成物を得た。この熔融混練押出の際、悪臭の発生はほとんど認められなかった。

【0052】

【実施例3】溶媒をトルエン95部、メタノール5部とした以外は実施例1と同様に加熱処理を行った。加熱処理終了後、室温まで冷却したのち、反応混合物の1重量部に対して3重量部のメタノールを加えてポリフェニレンエーテルを沈澱させ濾別し、真空下1時間乾燥させた。

【0053】¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果、実施例1と同様に式(f)の末端基に帰属されるシグナルが実質上¹H-核磁気共鳴吸収スペクトル上から消失し、代わりに式(h)の末端基が主たる繰返し単位である式(g)の100個につき0.26個生成したことが4.53ppmのシグナル面積値から確認された。またこのポリフェニレンエーテルのカラー・インデックスは2.8であった。

【0054】この末端基が式(h)で示した構造で変性されたポリフェニレンエーテルを用いて実施例2と同様に熔融混練押出を行い、ストランドをペレタイザーで切断しペレット状の樹脂組成物を得た。この熔融混練押出の際、悪臭の発生はほとんど認められなかった。

【0055】

【実施例4】溶媒をメタノールのみにした以外は実施例1と同様に加熱処理を行った。加熱処理終了後、反応混合物を濾別し、真空下1時間乾燥させた。¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果、実施例1と同様に式(f)の末端基に帰属されるシグナルが実質上¹H-核磁気共鳴吸収スペクトル上から消失し、代わり

式(h)の末端基が主たる繰返し単位である式(g)の100個につき0.29個生成したことが4.53ppmのシグナル面積値から確認された。またこのポリフェニレンエーテルのカラー・インデックスは2.9であった。

【0056】この末端基が式(h)で示した構造で変性されたポリフェニレンエーテルを用いて実施例2と同様に熔融混練押出を行い、ストランドをペレタイザーで切断しペレット状の樹脂組成物を得た。この熔融混練押出の際、悪臭の発生はほとんど認められなかった。

【0057】

【比較例1】本発明による加熱処理を行わない原料ポリフェニレンエーテルを用いて、実施例2と同様に熔融混練押出を行い、ストランドをペレタイザーで切断しペレット状の樹脂組成物を得た。この熔融混練押出の際、悪臭が著しく発生したことが認められた。

【0058】

【比較例2】溶媒をキシレンのみにした以外は実施例1と同様に加熱処理を行った。加熱処理終了後、室温まで冷却したのち、反応混合物の1重量部に対して3重量部のメタノールを加えてポリフェニレンエーテルを沈澱させ濾別し、真空下1時間乾燥させた。¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果、式(f)の末端基に帰属される構造は、主たる繰り返し単位である式(g)の100個につき0.12個に減少していることが確認された。またこのポリフェニレンエーテルのカラー・インデックスは5.1であり極めて色調が悪くなった。

【0059】このポリフェニレンエーテルを用いて実施例2と同様に同様に熔融混練押出を行い、ストランドをペレタイザーで切断しペレット状の樹脂組成物を得た。ところがこの熔融混練押出の際、悪臭が著しく発生したことが認められた。比較例2は、一般式(c)で表される化合物を加えずに加熱処理を行ったために、ポリフェニレンエーテルの色調が悪化し、またポリフェニレンエーテル中からアミンが完全に除去されず、悪臭が発生したことを示している。

【0060】

【比較例3】比較例2で得られた式(f)の末端基に帰属される構造が、主たる繰り返し単位である式(g)の100個につき0.12個に減少していることが確認されたポリフェニレンエーテルの15wt%キシレン溶液を、加熱処理温度を300℃にして、更に比較例2と同

様に加熱処理を行った。加熱処理終了後、室温まで冷却したのち、反応混合物の1重量部に対して3重量部のメタノールを加えてポリフェニレンエーテルを沈澱させ濾別し、真空下1時間乾燥させた。

【0061】¹H-核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果、実施例1と同様に式(f)の末端基に帰属されるシグナルが実質上¹H-核磁気共鳴吸収スペクトル上から消失したことが確認されたが、このポリフェニレンエーテルのカラー・インデックスは6.0であり極めて色調が悪くなった。

【0062】比較例2と比較例3はポリフェニレンエーテルからアミンが除去されるものの、本発明による変性がなされていないために色調が著しく悪化してしまうことを示している。比較例3は加熱処理温度を高くすればポリフェニレンエーテルからアミンが除去されるものの、比較例2と同様に本発明による変性がなされていないために、色調が著しく悪化してしまうことを示している。

【0063】

【発明の効果】以上に述べたように本発明によればアミン含量の多いポリフェニレンエーテル樹脂を末端変性させることにより、実質的にアミン含量の極めて少ないポリフェニレンエーテル樹脂へと変性させることができるため、熔融操作を伴う加工時において作業環境を損なうことなく作業することが可能となり、安全上非常に優れたポリフェニレンエーテル樹脂を提供できる。